

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-124351

(43)Date of publication of application : 03.07.1985

(51)Int.Cl.

H01M 2/02
H01M 6/16

(21)Application number : 58-230817

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 07.12.1983

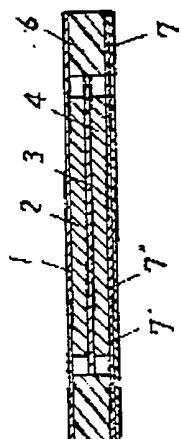
(72)Inventor : OKAZAKI RYOJI
KOBAYASHI SHIGEO
MITAMURA TOMOKAZU
WAKI EIICHI
TOGE SEIJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the leakage of liquid to be caused due to the positive electrode enclosure being mixed with other adjacent metals when in irregular use by providing a metallic layer, which can hardly mix with lithium, outside of an aluminum current collecting layer.

CONSTITUTION: The surface of one side of a constituent member 7, which is the positive electrode collecting element of a nonaqueous electrolyte cell and is concurrently its positive electrode element, is made up of an aluminum layer 7', and the surface of its other side is formed with a metal 7'' which can hardly mix with lithium. The aluminum layer 7' contacts a positive electrode 4 and its back surface is fitted on the outer side of the positive electrode enclosure. As for metals which can hardly mix with lithium; nickel, copper, stainless steel, and titanium are the typical ones. With the one side surface of the aluminum layer 7' covered by a layer of such kind of metal, the covered metallic layer 7'' prevents the breakage to be caused due to the positive electrode enclosure being mixed with other metals. Especially, when a cell functions using the outside surface of its positive electrode enclosure as its positive electrode terminal face, the contact resistance also can be reduced by using nickel or copper for the covered metallic layer 7''.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-124351

⑬ Int.Cl.⁴H 01 M 2/02
6/16

識別記号

庁内整理番号

Z-6435-5H
7239-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 非水電解液電池

⑰ 特 願 昭58-230817

⑱ 出 願 昭58(1983)12月7日

⑲ 発 明 者	岡 崎 良 二	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	小 林 茂 雄	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	三 田 村 知 一	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	脇 栄 一	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	峠 成 二	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明 細 書

1、発明の名称

非水電解液電池

2、特許請求の範囲

(1) 負極活物質としてリチウム、電解液として非水溶媒に無機塩を溶解した溶液を備えた電池であって、正極集電体を兼ねた正極容器としてアルミニウム層とこのアルミニウム層の片面を被覆する金属層とからなる複合材を用い、アルミニウム層が電池内で正極と接するとともに、上記被覆金属層が電池の外側に配設され、かつこの被覆金属層はリチウムと電気化学的合金化反応を殆んど生じない金属からなることを特徴とする非水電解液電池。

(2) 被覆金属がニッケル又は銅である特許請求の範囲第1項記載の非水電解液電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はリチウムを負極活物質とし、非水溶媒に無機塩を溶解した電解液を用いた電池の正極集

電体を兼ねた正極容器の改良に係る。

従来例の構成とその問題点

従来、上記の各種電池系の正極集電体として、チタン、アルミニウム、ステンレス鋼などが一般的に用いられている。上記の集電材料は正極電位が印加された状態で電解液中で化学的に安定であることが必要で、数多くの材料から、その要件を満たす工業材料として選ばれたもので、ニッケル、銅、鉄などは不適切とされている。上記の集電材料のうち、チタンは加工性が悪く、コスト高なので、厳密な耐食性が必要な場合にのみ用いられ、アルミニウムは加工性が良く、柔軟性もあるが、機械的強度が乏しく、ステンレス鋼は加工性はよくても耐食性の信頼性がチタンに及ばない。従って、電池の構造や要求される特性に応じて、三者の使い分けがなされている。

これらのうち、アルミニウムを正極集電体として用いた場合に特有の問題点が生じる。以下にその問題点について説明する。先述の通り、アルミニウムは正極の電位が印加された状態では電解液中

で耐食性が良く、これは表面に緻密な酸化膜が形成され、これが不動態膜としてアルミニウムを保護しているためである。アルミニウムを正極集電体として用いた電池の放電が進行し、正極電位が卑になるにつれ、上記の酸化膜は還元されて除去され、さらに正極電位が卑になってリチウム負極の電位に接近するとアルミニウムとリチウムとの間で電気化学的な合金反応が起こり、集電体のアルミニウム中にリチウムが入り込んで合金化する。この反応式は次式で表される。

リチウム側： $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$ (アノード)

アルミニウム側： $\text{Al} + \text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Al-Li}$ (カソード)

アルミニウムとリチウムとの電位差は約1.4Vであることから、上記電池対の反応は正極電位が負極電位に対し、1.4V以内に近接した時点から起こり得るものと考えられ、正極に二酸化マンガナやフッ化黒鉛などをを用いた3V級の高電圧リチウム電池系においては、実用的な作動電圧よりはるかに低電圧まで放電した放電末期の時点や、短絡や過大電流放電で異常に正極電位が卑となった

時にのみ起こり得る反応である。又、上記の反応によって、合金化されたアルミニウム集電体は、初期段階では機械強度的にもろくなって低下し、さらに反応が進行すると、流動性をもち原型をほとんどない程度に腐食と同様の外観を呈するまでに破壊され、電池容器を兼ねている場合には容器に貫通孔を生じるに至ることもある。従ってアルミニウムを正極集電体として用いた場合、貯蔵性能や、通常の使用状態での電池性能には何ら支障はないが、使用後閉回路で長期間放置した場合、特に短絡や過負荷状態で長時間放置した場合に前記の問題が発生し、正極集電体と電池容器とを兼ねた構成の電池の上記の異常使用の際に貫通孔から漏洩する問題があった。

発明の目的

本発明は、アルミニウムを正極集電体兼正極容器として用いる非水電解液電池の上記の異常使用の際の正極容器の合金化による破壊を生ずる漏洩を防止することを第1の目的とし、さらに電池容器外面の電池端子としての接触抵抗を低減させる

ことを第2の目的とする。

発明の構成

本発明は負極活性物質にリチウム、電解液として非水溶液に無機塩を溶解した溶液、酸化物、ハロゲン化物、硫化物及びオキシハロゲン化物などを正極活性物質として備えた非水電解液電池の正極集電体と正極容器を兼ねた構成部材の一方の面がアルミニウム層からなり、他方の面がリチウムと合金化し難い金属で構成され、アルミニウム層が正極と接し、他方の面が電池の正極容器の外面側に配設されたことを特徴とする電池である。

上述のリチウムと合金化し難い金属とはニッケル、銅、ステンレス鋼、チタンが代表的なもので、従来例で述べたリチウムとアルミニウムの電気化学的合金化反応が極めて起こり難い金属を指し、非水電解液電池のうちリチウム一次電池の負極集電体として使用し得る金属がこれに相当する。このような金属層でアルミニウム層の片面を被覆し、この被覆金属層により、正極容器の合金化による破壊を阻止するもので、特に、正極容器の外面を

正極端子面として機能させる電池では、被覆金属層としてニッケル、銅を用いることにより接触抵抗も低減できるので一石二鳥の効果がある。

上記の複合金属層の正極集電体兼電池容器の作用効果について、さらに詳しく説明する。まず、従来例の項で述べた如く、電池を閉回路状態で長期間放置して正極電位が卑となりリチウム負極電位に近接すると、電気化学的合金化反応によりアルミニウムの正極集電層にリチウムが合金状態に移行し、集電層の強度は劣化し、さらに著しい場合には原型を失うまでに破壊される。しかし本発明の場合、アルミニウム集電層の外側にリチウムとの合金化を殆んど生じない金属層が存在するため、電池容器を貫通する孔を生ずることなく、電池の密封を損う如き破壊は生じないので、電池の漏洩など実用上の問題発生を確実に阻止できる。又、ニッケル、銅は本発明でいう被覆金属のうちでも、正極集電体としての耐食性が悪く正極集電体としては使用できないが正極電位が卑になりリチウムとの電位差が約2V程度まで接近すると腐

食領域から外れて安定な耐食性を保ち、問題視される正極電位が極端に卑になっている状態での耐食性は十分であり、アルミニウム層が破壊して電解液が被覆金属に触れた状態でも腐食することではなく、容器の貫通孔の生成を阻止する機能を十分に果たすることができる。

又、アルミニウムは電池端子の接点としては接触抵抗が大きく実用的に問題が多いが、本発明のうち、ニッケル、銅を被覆金属として用いることにより係る問題が同時に解決できることは既述の通りである。又、次に述べる従来例や本発明の実施例の如き扁平形電池においては、取扱い時の多少の折り曲げ力に対しても可撓性を備えている必要があり、その場合にはチタン、ステンレス鋼など剛性金属のみからなる電池容器は用いることができず、本発明の如く、軟性のアルミニウムと複合化することにより耐折り曲げ性を充足できる。

実施例の説明

次に、本発明の実施例を従来例と対比して説明する。第1図は従来例の扁平形電池、第2図は本発明の実施例における扁平形電池の断面図である。

このような構成の従来例と実施例の各電池を試作して比較評価した方法と結果を以下に記述する。電池の形状は縦30mm、横20mmの方形で厚さは1.0mmに統一した。また負極容器1の厚さは0.06mm、正極容器は従来例の場合には0.05mmの厚さのアルミニウム箔を、本実施例の場合はアルミニウム層の厚さ0.035mm、ニッケル、銅、ステンレス鋼又はチタンの厚さを0.0018mmとしたクラッド板又はメッキ板を用いた。

各電池を5個短絡状態で1週間放置したのちの外観は本実施例では全く異常なく、従来例では全数の電池の正極容器に斑点状の貫通孔が生じ、電解液が漏出しており、本発明の耐腐蝕性効果が如実に示された。又、電池の正極容器表面の接触抵抗を直径1mmの球面ニッケルを20gで加圧して測定したところ、ニッケル、銅は20mΩ以下、その他は1Ω～100Ωとバラツキが大きく、しかも不安定な値を示した。

発明の効果

上述のように本発明は短絡、過大電流放電、あ

第1図において、1はニッケル箔製の負極容器を兼ねた負極集電体、2は負極集電体1に圧着された負極リチウム板、3はポリプロピレン不織布からなるセパレータ、4は二酸化マンガンをアセチレンブラックとフッ素樹脂粉末を添加、混合して加圧成型した正極、5はアルミニウム箔製の正極容器を兼ねた正極集電体、6は筒状に加工されたポリエチレン製のシール材で、負極集電体1と正極集電体5の周縁面間に介在させて熱溶着により、電池は密封されている。

第2図の本発明実施例の電池においては、1、2、3、4及び6で示す各部は第1図の従来例の場合と同様の構成であるが、正極容器を兼ねた正極集電体7の片面はアルミニウム層7'からなり正極4に接し、他面は被覆金属層7''からなり正極端子をも兼ねている。従って7はアルミニウム箔7'と被覆金属層7''とが一体となった複合薄板である。第1図、第2図の電池とも、プロピレンカーボネイトに1モル/ルの過塩素酸リチウムを溶解させた電解液が封入されている。

るいは過放電における腐蝕のない非水電解液電池を構成するに極めて効果的である。

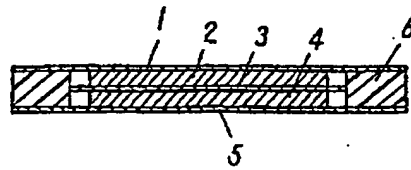
4、図面の簡単な説明

第1図は従来例における扁平形非水電解液電池の断面図、第2図は本発明の実施例における扁平形非水電解液電池の断面図である。

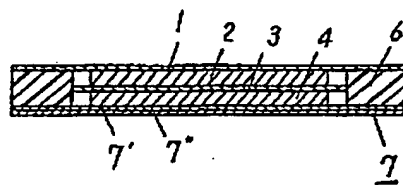
1……負極容器、2……リチウム負極、3……セパレータ、4……正極、5……正極容器、6……シール材、7……正極容器、7'……アルミニウム層、7''……被覆金属層。

代理人の氏名 弁護士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 図



第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.